

Docket No.: 50002-017

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277
Akira FUJU, et al. : Confirmation Number:
Serial No.: : Group Art Unit:
Filed: November 19, 2003 : Examiner: Unknown
For: HYDROGEN GENERATOR FOR FUEL CELL

CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2002-337929, filed November 21, 2002

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:tlb
Facsimile: (202) 756-8087
Date: November 19, 2003

50002-017
FUJI et al.
November 19, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

同一の書類に記載された事項は下記の出願書類に記載されており明確であることを証する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年11月21日

出願番号 特願 2002-337929
Application Number: 特願 2002-337929

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 7 9 2 9]

出願人 三洋電機株式会社
Applicant(s):

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3090543

【書類名】 特許願

【整理番号】 NRG1020045

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 3/38

C10L 3/00

H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 藤生 昭

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 田島 収

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 寺田 房夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062225

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋元 輝雄

【電話番号】 03-3475-1501

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 001580**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9004600**【プルーフの要否】** 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用水素発生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直立する内管と、これを囲む多角形または波状の外管との間に水素原子を分子中に有する有機化合物を含有する燃料と水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒を充填して触媒層を形成した改質管と、その外郭に前記外管の多角形または波状の各頂点が内接して配置されている最外管を設け、前記外管と最外管の間に改質ガスの通路を形成したことを特徴とする燃料電池用水素発生装置。

【請求項 2】 前記改質管と、前記燃料を前記改質管に供給する燃料供給部と、前記水を前記改質管に供給する水供給部と、前記改質管の内管の内側に設置された燃焼管での燃焼用燃料の燃焼により前記改質反応に必要な熱量を与える加熱手段と、前記改質管の外郭に多角形または波状の各頂点が内接して配置されている前記最外管と、その外周に前記改質管より放熱される熱を断熱する断熱手段と、前記改質管から流出する改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素に変成するCO変成器と、CO変成器から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を空気または酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化触媒を具備したCO除去器と、前記構成材を収納する容器とからなり、

内側から燃焼管、改質管、最外管、断熱手段、CO変成器、第1空間部、CO除去器、第2空間部および容器の順に各々を同心円状に配置したことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項 3】 前記断熱手段は断熱材であり、前記断熱材の表面温度を200～300℃に制御できるように断熱材の材質および厚みを選定したことを特徴とする請求項2記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項 4】 前記断熱手段は鏡面状断熱部材であり、前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように鏡面状断熱部材の材質、厚みおよび表面仕上げ状態を選定したことを特徴とする請求項2あるいは請求項3記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項 5】 前記断熱手段は真空空間であり、前記CO変成器の内面温度



を200～300℃に制御できるように真空空間の厚みおよび真空度を選定したことを特徴とする請求項2記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項6】 前記改質器出口に伝熱促進材または蓄熱材を配置したことを特徴とする請求項2から請求項5のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項7】 前記CO除去器の変成ガス入口から出口にわたり容器外壁に勾配を設け、前記選択酸化触媒量を変成ガス入口から出口にわたり変化させたことを特徴とする請求項2から請求項6のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項8】 前記容器に送風機を配置し、前記第1空間部および第2空間部に送風して温度制御することを特徴とする請求項2から請求項7のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置。

【請求項9】 前記容器に送風機を配置し、前記CO除去器の変成ガス入口側の前記選択酸化触媒層温度を100～200℃に制御することを特徴とする請求項2から請求項8のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用水素発生装置に関するものであり、さらに詳しくは、都市ガスなどの原料炭化水素系燃料ガスの水蒸気改質により水素リッチガスを生成して燃料電池などに供給する燃料電池用水素発生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、都市ガスなどの原料炭化水素系燃料ガスを水蒸気改質して水素リッチガスを生成し、得られた水素リッチガスの化学エネルギーを燃料電池によって直接電気エネルギーに変換するシステムが知られている。

【0003】

燃料電池は、水素と酸素を燃料とするものであり、この水素の生成には、天然ガスなどの炭化水素成分、メタノールなどのアルコール、あるいはナフサなどの分子中に水素原子を有する有機化合物を原料とし、水蒸気で改質する方法が広く



用いられている。このような水蒸気を用いた改質反応は吸熱反応である。このため、水蒸気改質を行う水素発生装置は、原料および水蒸気、改質反応を行う改質触媒を加熱して高温にする必要がある。水素の生成効率を考えた場合、この時消費する熱量をできるだけ少なくすることが望ましい。

【0004】

ナフサなどの有機化合物を原料とし、これを水蒸気で改質する反応は水素や二酸化炭素の生成の他に一酸化炭素を副生成する。溶融炭酸塩形などの高温タイプの燃料電池は、水蒸気改質時に副生成した一酸化炭素も燃料として利用することができる。しかし、動作温度の低い低りん酸形燃料電池では、電池電極として使用する白金系触媒が一酸化炭素により被毒されるため、十分な発電特性が得られなくなる。そこで動作温度の低い燃料電池に用いる水素発生装置は、改質後の改質ガス中に含まれる一酸化炭素と、水を反応させるためのCO変成器を設ける。また、りん酸形燃料電池よりもさらに動作温度が低い固体高分子形燃料電池では発電特性を落とさないために、さらに、一酸化炭素を選択的に酸化させ一酸化炭素を低減するCO除去器を設ける。

【0005】

以上のように、動作温度が低い固体高分子形燃料電池用の燃料としてナフサなどを原料として改質して水素を生成する時は、有機化合物の水蒸気改質反応、一酸化炭素の変成反応、一酸化炭素の選択酸化反応が必要とされる。

上記各過程における反応は、反応温度が大きく異なるため、各反応器が適正温度になるよう制御することが重要である。有機化合物の水蒸気改質反応温度を最も高くし、次いで、一酸化炭素の変成反応、一酸化炭素の選択酸化反応と順に反応温度を低くする必要がある。また、水素発生装置としての運転効率を高くするためには各反応器で余剰熱を回収し、温度制御することが望まれる。

【0006】

図6に従来の燃料電池用水素発生装置を示す（例えば、特許文献1参照）。従来の燃料電池用水素発生装置30は、原料炭化水素系燃料ガスと水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒31を具備した改質管32と、燃料ガスを改質管32に供給する燃料供給部33と、水を改質管32に供給する水供給部

34と、燃焼管35での燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を与える加熱手段36と、改質管32から流出する改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素に変成するCO変成器37と、CO変成器37から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を空気または酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化触媒を具備した図示しないCO除去器とを備えている。

【0007】

原料炭化水素系燃料ガスは、水蒸気が添加された後に燃料供給部33から改質管32に送られる。水蒸気は、水蒸気発生器38によりシステム内を流れる冷却水などの水が、例えば加熱手段36で予熱され燃料電池装置の排熱と熱交換されることによって生成される。水蒸気が添加された燃料ガスは改質管32の改質用触媒31と接触して触媒反応（およそ700℃、吸熱反応）により水素に富むガス（水素リッチガス）に水蒸気改質する。生成された水素リッチガスは一酸化炭素を含んでいるため、CO変成器37にて余剰の水蒸気との反応（およそ200～300℃、発熱反応）により一酸化炭素を二酸化炭素に変成する。CO変成器37から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を図示しないCO除去器の選択酸化触媒と接触させて空気または酸素と反応（およそ100～200℃、発熱反応）させて二酸化炭素にして、一酸化炭素濃度の低い水素リッチガスに改質する。

上記のようにして得られた水素リッチガスは、燃料電池39の水素極39aに連続的に供給されて、空気極39bに供給される空気との間で電池反応を起こして発電する。

【0008】

燃料ガスまたは燃料電池39から排出される未反応水素ガスなどの燃焼用燃料を燃焼するバーナ40などからなる加熱手段36を燃料電池用水素発生装置30に取り付け、燃焼管35内での燃焼により改質管32における改質反応に必要な熱量を与え、改質用触媒31の温度を昇温し触媒作用を高めている。

【0009】

一方、図6に示したようにCO変成器を外付けせずに、改質器の壁面の外周に沿ってCO変成器を設け、改質器出口に熱交換器を設置してCO変成器に入る改

質ガスの温度を制御するようにした燃料電池用改質システムが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0010】

【特許文献1】

特開2000-281313号公報

【特許文献2】

特許第3108269号

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従来の燃料電池用水素発生装置は、円筒状の2重管の改質管32の外周側に改質ガス出口通路があり、改質管32の内側および外側に燃焼排ガスが通る排ガス通路が設けられており、改質管32中の改質用触媒31は内側を流れる燃焼排ガスおよび外側を流れる燃焼排ガスにより加熱されるようになっている。しかし、この構成では改質用触媒31が改質ガス出口通路を通る改質ガスにより熱を奪われ冷却される上、改質管32の外側を流れる燃焼排ガスによる加熱は改質ガス出口通路を介して行われるので効率が悪い問題があり、また、温度レベルの異なる反応器であるCO変成器やCO除去器を個別に制御するため改質器とは別置き（外付け）にしているため、配管の取り回しが必要となりシステム構成が複雑でコストアップになる上、熱ロスが生じ効率が低いという問題があった。

また、改質器の壁面の外周に沿ってCO変成器を設け、改質器出口に熱交換器を設置してCO変成器に入る改質ガスの温度を制御するようにした従来の燃料電池用改質システムは、熱交換器が必要なため構造が大きくなるという問題があった。

本発明の第1の目的は、都市ガスなどの原料炭化水素系燃料ガスの水蒸気改質により水素リッチガスを生成して燃料電池などに供給する燃料電池用水素発生装置に関する従来の諸問題を解決して、改質管中の改質用触媒の燃焼排ガスによる加熱を効率よく行えるようにした燃料電池用水素発生装置を提供することであり、本発明の第2の目的は、第1の目的を達成した上にさらに、反応温度が大きく異なる改質器、CO変成器、CO除去器を一体化して、改質器出口に外付けの熱

交換器を不要とするとともに、各反応器での余剰熱を回収して有効に使用して各反応器を最適温度に精度よくコントロールでき、熱効率が高く、構造が簡単で、小型化可能な燃料電池用水素発生装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための本発明の請求項1記載の燃料電池用水素発生装置は、直立する内管と、これを囲む多角形または波状の外管との間に水素原子を分子中に有する有機化合物を含有する燃料と水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒を充填して触媒層を形成した改質管と、その外郭に前記外管の多角形または波状の各頂点が内接して配置されている最外管を設け、前記外管と最外管の間に改質ガスの通路を形成したことを特徴とする。

【0013】

例えば、改質管の内管の内側に燃焼管を設置し、この燃焼管での燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を触媒層に供給し、改質ガスは外管と最外管の間に形成した改質ガスの通路を通過させ、一方、燃焼排ガスを改質管の内管の内側および最外管の外周に供給するようにすると、外管の多角形または波状の各頂点が最外管に内接して配置されているため、その接点または接面を通じて排ガスの熱が最外管側から改質管の外管側に伝導されるようになり、改質管中の改質触媒は内管の内側から排ガスにより加熱されるとともに、外管側からも排ガスにより加熱されるので、改質ガスにより熱を奪われるのを抑制でき、加熱効率が向上する。

【0014】

本発明の請求項2記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項1記載の燃料電池用水素発生装置において、前記改質管と、前記燃料を前記改質管に供給する燃料供給部と、前記水を前記改質管に供給する水供給部と、前記改質管の内管の内側に設置された燃焼管での燃焼用燃料の燃焼により前記改質反応に必要な熱量を与える加熱手段と、前記改質管の外郭に多角形または波状の各頂点が内接して配置されている前記最外管と、その外周に前記改質管より放熱される熱を断熱する断熱手段と、前記改質管から流出する改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応

させて二酸化炭素に変成するCO変成器と、CO変成器から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を空気または酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化触媒を具備したCO除去器と、前記構成材を収納する容器とからなり、

内側から燃焼管、改質管、最外管、断熱手段、CO変成器、第1空間部、CO除去器、第2空間部および容器の順に各々を同心円状に配置したことを特徴とする。

【0015】

本発明の請求項2記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項1記載の燃料電池用水素発生装置と同じ効果を奏する上、燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を与える加熱手段の燃焼管を中心に設置し、その周りに改質管、その周りに最外管、その外部に断熱手段を配置し、その外部にCO変成器を配置し、その外部にCO除去器を配置し、1つの容器に各々を同心円状に収納して一体化して、改質器出口の熱交換器を不要にして、簡素な構成とし、小型化可能になるとともに、各反応器での余剰熱を回収して有効に使用して、各反応器を最適温度に精度よくコントロールでき、熱効率が高い。

【0016】

本発明の請求項3記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は断熱材であり、前記断熱材の表面温度を200～300℃に制御できるように断熱材の材質および厚みを選定したしたことを特徴とする。

【0017】

前記断熱材の表面温度を200～300℃に制御することにより、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールできる。

【0018】

本発明の請求項4記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2あるいは請求項3記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は鏡面状断熱部材であり、前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように鏡面状断熱部材の材質、厚みおよび表面仕上げ状態を選定したことを特徴とする。

【0019】

前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように鏡面状断熱部材の材質、厚みおよび表面仕上げ状態を選定すると、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールでき、また、断熱材とあわせて使用することによって、さらに小型化が可能となる。

【0020】

本発明の請求項5記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は真空空間であり、前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように真空空間の厚みおよび真空度を選定したことを特徴とする。

【0021】

前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように真空空間の厚みおよび真空度を選定すると、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールでき、また、断熱材、鏡面状断熱部材とあわせて使用することによって、さらに小型化が可能となる。

【0022】

本発明の請求項6記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項5のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記改質器出口に伝熱促進材または蓄熱材を配置したことを特徴とする。

【0023】

本発明の燃料電池用水素発生装置の運転条件下で改質器出口近傍は温度がおよそ200～300℃となるので、改質器出口に配置した伝熱促進材または蓄熱材（網状や粒子状などのアルミナ、ステンレススチールなど）の温度もおよそ200～300℃となり、これらの伝熱促進材または蓄熱材と接触する改質ガスの温度もおよそ200～300℃とことができ、余剰熱を回収して有効に使用してCO変成器における反応温度を最適温度に精度よくコントロールできる。

【0024】

本発明の請求項7記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項6のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記CO除去器の変成ガス

入口から出口にわたり容器外壁に勾配を設け、前記選択酸化触媒量を変成ガス入口から出口にわたり変化させたことを特徴とする。

【0025】

例えば、CO除去器の変成ガス入口の選択酸化触媒量を少なくし、出口に行くに従って選択酸化触媒量を増加させることにより、CO除去器の変成ガス入口近傍における発熱反応による発熱量を減少させ、暴走反応の発生を防止し、CO除去器における反応温度を最適温度（およそ100～200℃）に精度よくコントロールできる。

【0026】

本発明の請求項8記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項7のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において前記容器に送風機を配置し、前記第1空間部および第2空間部に送風して温度制御することを特徴とする。

【0027】

第1空間部および第2空間部に送風して温度制御することにより、CO変成器およびCO除去器における発熱反応による熱を冷却しCO変成器およびCO除去器を最適温度に精度よくコントロールできる。

【0028】

本発明の請求項9記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項8のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記容器に送風機を配置し、前記CO除去器の変成ガス入口側の前記選択酸化触媒層温度を100～200℃に制御することを特徴とする。

【0029】

CO除去器の変成ガス入口近傍における発熱反応による発熱量を減少させ、暴走反応の発生を防止できる。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、図面により本発明の実施の形態を詳細に説明する。

(1) 第1実施形態：

図1は、本発明の燃料電池用水素発生装置の1実施の形態を示す断面説明図で

ある。

図2（a）は、図1に示した本発明の燃料電池用水素発生装置のA-A断面の1実施の形態を示す説明図であり、（b）は、図1に示した本発明の燃料電池用水素発生装置のA-A断面の他の実施の形態を示す説明図である。

本発明の燃料電池用水素発生装置1は、直立する内管20と、これを囲む多角形の外管21との間に水素原子を分子中に有する有機化合物を含有する燃料と水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒を充填して触媒層2を形成した改質管3と、そして図2（a）に示すようにその外郭に外管21の多角形の各頂点21-1～21-8が内接して配置されている最外管22を設けてあり、外管21と最外管22の間に8つの改質ガスの通路23を形成してある。また、他の実施形態においては図2（b）に示すように、その外郭に外管21の波状の各頂点21-1～21-8が内接（接触面積が図2（a）の場合より大きい）して配置されている最外管22を設けてあり、この例の場合も外管21と最外管22の間に8つの改質ガスの通路23を形成してある。7は加熱手段、8は改質管3より放熱される熱を断熱する断熱材、9はCO変成器、10は選択酸化触媒、11はCO除去器、16はバーナである。

そして、本発明の燃料電池用水素発生装置1は、改質管3の内管20の内側に燃焼管6を設置し、この燃焼管6での燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を触媒層2に供給し、改質ガスは外管21と最外管22の間に形成した8つの改質ガスの通路23を通過させ、一方、燃焼排ガスは内管20と燃焼管6の間を下方に通した後、最外管22の外周に供給するようになっている。

【0031】

原料炭化水素系などの燃料ガスは、水蒸気が添加された後に燃料供給部4から改質管3に送られる。水蒸気が添加された燃料ガスは改質管3の触媒層2と接触して触媒反応（およそ700℃、吸熱反応）により水素に富むガス（水素リッチガス）に水蒸気改質する。

外管21の多角形の各頂点21-1～21-8が最外管22に内接して配置されているため、その接点を通じて排ガスの熱が最外管22側から改質管3の外管21側に伝導されるようになり、改質管3中の改質触媒2は内管20の内側から

排ガスにより加熱されるとともに、外管 21 側からも排ガスにより加熱されるので、改質ガスにより熱を奪われるのを抑制でき、加熱効率が向上する。

【0032】

(2) 第2実施形態：

図3は、本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

図3において、図1～2に示した符号と同じ符号のものは図1～2に示したものと同じものを示し、重複する説明を省略する。

本発明の燃料電池用水素発生装置1Aの改質管3は図1～2に示した本発明の燃料電池用水素発生装置1と同様に内管20と、これを囲む多角形の外管21との間に改質用触媒を充填して触媒層2を形成しており、その外郭に外管21の多角形または波状の各頂点21-1～21-8が内接して配置されている図示しない最外管22を設けてある。

図3に示したように、本発明の燃料電池用水素発生装置1Aは、水素原子を分子中に有する有機化合物を含有する燃料と水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒を充填して触媒層2を形成した改質管3と、燃料ガスを改質管3に供給する燃料供給部4と、水を改質管3に供給する水供給部5と、燃焼管6での燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を与える加熱手段7と、改質管3より放熱される熱を断熱する断熱材8と、改質管3から流出する改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素に変成するCO変成器9と、CO変成器9から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を空気または酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化触媒10を具備したCO除去器11と、これらの構成材を収納する容器12とからなり、内側から燃焼管6、改質管3、最外管22、断熱材8、CO変成器9、第1空間部13、CO除去器11、第2空間部14および容器12がこの順に各々を同心円状に配置されて構成されている。

【0033】

原料炭化水素系などの燃料ガスは、水蒸気が添加された後に燃料供給部4から改質管3に送られる。水蒸気は、水蒸気発生器15によりシステム内を流れる冷

却水などの水が、燃焼管6での燃焼用燃料の燃焼後の排ガスの排熱と熱交換されることによって生成される。水蒸気が添加された燃料ガスは改質管3の触媒層2と接触して触媒反応（およそ700℃、吸熱反応）により水素に富むガス（水素リッチガス）に水蒸気改質する。生成された水素リッチガスは一酸化炭素を含んでいるため、CO変成器9にて余剰の水蒸気との反応（およそ200～300℃、発熱反応）により一酸化炭素を二酸化炭素に変成する。CO変成器9から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素をCO除去器11の選択酸化触媒と接触させて空気または酸素と反応（およそ100～200℃、発熱反応）させて二酸化炭素にして、一酸化炭素濃度の低い水素リッチガスに改質する。

上記のようにして得られた水素リッチガスは、図示しない燃料電池の水素極に連続的に供給されて、空気極に供給される空気との間で電池反応を起こして発電する。

【0034】

燃料ガスまたは燃料電池から排出される未反応水素ガスなどの燃焼用燃料を燃焼するバーナ16などからなる加熱手段7を燃料電池用水素発生装置1に取り付け、燃焼管6内の燃焼用燃料の燃焼により改質管3における改質反応に必要な熱量を与え、触媒層2の温度を昇温し触媒作用を高めている。燃焼管6内で燃焼用燃料を燃焼後、排ガスは燃焼管6と改質管3との間を通り下方へ流れ、次いで図示しない最外管22と断熱材8の間の排ガス通路を通って上方に流れ、水蒸気発生器15で改質水と熱交換して水蒸気を発生させた後、外部に排出される。

改質管3中の触媒層2は内管20の内側から排ガスにより加熱されるとともに、外管21側からも排ガスにより加熱されるので、改質ガスにより熱を奪われるのを抑制でき、加熱効率が向上する。

【0035】

断熱材8は、改質管3より放熱される熱を断熱でき熱効率の向上が図れ、望ましくは隣接するCO変成器9とほぼ同じ温度（およそ200～300℃）にその表面温度がなるように断熱材8の材質や厚みが選定されることが好ましい。断熱材8の材質は200～300℃に維持できる材質であればよく、セラミックファイバー、アルミナ、シリカなどのケイ素系材質、ロックウールなどを挙げること

ができる。これらの中でもセラミックファイバー、アルミナ、シリカなどのケイ素系材質の粉末、粒子、粉末をかためた成形物などは耐熱性が高く、また熱伝導率が適当であるため、断熱材8の厚みを薄くでき、断熱材8の厚みを薄くしてもその表面温度が200～300℃になる材質であるので、本発明において好ましく使用できる。

断熱材8の表面温度を200～300℃に制御することにより、CO変成器9における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールできる。

【0036】

また、この断熱の手段としては断熱材のみならず、表面が鏡面仕上げとなっている鏡面状断熱部材を配置するか、もしくは、CO変成器9の内側の面を鏡面仕上げすることにより、改質管3からの放射熱を反射することが可能となる。

さらに、改質管からCO変成器までの空間を真空にすることでも、断熱効果を得ることができる。

【0037】

改質管3の外管21の表面温度が700℃の場合、600℃における熱伝導率が0.1(W/mK)以下のシリカ粉末、アルミナ・シリカ繊維を使用して断熱材8の厚さを変化させた時の、断熱材8の厚さと断熱材8の外表面温度との関係〔外気温20℃、断熱材8の熱伝導率0.03(W/mK)〕を次に示す。断熱材8の表面温度を200～300℃に制御するためには、この場合は断熱材8の厚さを3mm程度にすればよいことが判る。

【0038】

<u>断熱材8の厚さ (mm)</u>	<u>断熱材8の外表面温度 (℃)</u>
3	228
5	176
7	146
10	123

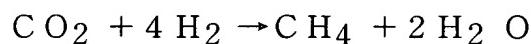
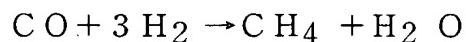
【0039】

CO変成器9の最適温度は上記のようにおよそ200～300℃であるが、2

00°C未満では改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素に変成する平衡反応（発熱反応）が進行しないかあるいは遅く、300°Cを超えると触媒が劣化し寿命が短くなる。

【0040】

CO除去器11の最適温度は上記のようにおよそ100～200°Cであるが、100°C未満では変成ガス中に含まれる一酸化炭素を酸素または空気と反応させて二酸化炭素に変換する選択酸化反応（発熱反応）が進行しないかあるいは遅く、200°Cを超えると暴走反応がおきて水素が消費されてしまう問題が生じ、また触媒が劣化し寿命が短くなる恐れがある。



【0041】

CO変成器9とCO除去器11の間には、第1空間部13が設けてあり、そして、CO除去器11と容器12の間には第2空間部14が設けてあり、好ましくは容器14に図示しない送風機を配置し内部に冷却空気を入れ、第1空間部13および第2空間部14に送風してCO変成器9とCO除去器11を冷却してそれが最適温度に維持されるように温度制御する。このように温度制御することにより、CO変成器9およびCO除去器11における発熱反応による熱を冷却し最適温度に精度よくコントロールできる。

【0042】

(3) 第3実施形態：

図4は、本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

図4において、図1～3に示した符号と同じ符号のものは図1～3に示したものと同じものを示し、重複する説明を省略する。

図4に示したように、本発明の燃料電池用水素発生装置1BのCO除去器11は、CO除去器11の変成ガス入口から出口にわたりCO除去器11の容器外壁に勾配を設けており、変成ガス入口の選択酸化触媒量を少なくし、出口に行くに従って選択酸化触媒量を増加させてある。また、容器14に図示しない送風機を

配置し冷却空気入口 17 から内部に冷却空気を入れ、第 1 空間部 13 および第 2 空間部 14 に送風して CO 变成器 9 と CO 除去器 11 を冷却してそれが最適温度に維持されるように温度制御するようになっている、以外は図 3 に示した本発明の燃料電池用水素発生装置 1A と同様になっている。

【0043】

CO 除去器 11 の変成ガス入口における絞り効率により変成ガス流れが均一になる効果があり、また、CO 除去器 11 の変成ガス入口近傍における発熱反応による発熱量を減少させることができ、そして反応熱量を制御でき、変成ガス入口近傍における暴走反応の発生を防止し、CO 除去器 11 における反応温度を最適温度（およそ 100～200℃）に精度よくコントロールできる。

第 1 空間部 13 および第 2 空間部 14 に送風して温度制御することにより、CO 变成器 9 および CO 除去器 11 における発熱反応による熱を冷却し最適温度に精度よくコントロールできる。

【0044】

（4）第 4 実施形態：

図 5 は、本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

図 5において、図 1～4 に示した符号と同じ符号のものは図 1～4 に示したものと同じものを示し、重複する説明を省略する。

図 5 に示したように、本発明の燃料電池用水素発生装置 1C は、改質管 3 への燃料ガス入口の部分に伝熱促進材または蓄熱材 18A を配置するとともに、改質管 3 からの改質ガス出口の部分に伝熱促進材または蓄熱材 18B を配置した以外は図 3 に示した本発明の燃料電池用水素発生装置 1A と同様になっている。

【0045】

本発明の燃料電池用水素発生装置 1C の運転条件下で改質器 3 の燃料ガス入口および改質ガス出口近傍は温度がおよそ 200～300℃となるので、改質管 3 への燃料ガス入口の部分に伝熱促進材または蓄熱材 18A（網状や粒子状などのアルミナ、ステンレススチールなど）を配置するとこれらの温度もおよそ 200～300℃となり、これらの伝熱促進材または蓄熱材 18A と接触する燃料ガス

や水蒸気の温度をおよそ200～300℃に余熱できる。また、改質器3出口に配置した伝熱促進材または蓄熱材（網状や粒子状などのアルミナ、ステンレススチールなど）18Bについても同様にこれらと接触する改質ガスの温度もおよそ200～300℃とすることができますので改質器3出口に外付けの熱交換器の設置が不要となるとともに、余剰熱を回収して有効に使用してCO変成器9における反応温度を最適温度に精度よくコントロールできる。

【0046】

上記実施の形態の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮するものではない。又、本発明の各部構成は上記実施の形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

【0047】

【発明の効果】

本発明の請求項1記載の燃料電池用水素発生装置は、直立する内管と、これを囲む多角形または波状の外管との間に水素原子を分子中に有する有機化合物を含有する燃料と水を反応させて水素リッチなガスに改質する改質用触媒を充填して触媒層を形成した改質管と、その外郭に前記外管の多角形または波状の各頂点が内接して配置されている最外管を設け、前記外管と最外管の間に改質ガスの通路を形成したので、例えば、改質管の内管の内側に燃焼管を設置し、この燃焼管での燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を触媒層に供給し、改質ガスは外管と最外管の間に形成した改質ガスの通路を通過させ、一方、燃焼排ガスを改質管の内管の内側および最外管の外周に供給するようにすると、外管の多角形または波状の各頂点が最外管に内接して配置されているため、その接点を通じて排ガスの熱が最外管側から改質管の外管側に伝導されるようになり、改質管中の改質触媒は内管の内側から排ガスにより加熱されるとともに、外管側からも排ガスにより加熱されるので、改質ガスにより熱を奪われるのを抑制でき、加熱効率が向上するという顕著な効果を奏する。

【0048】

本発明の請求項2記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項1記載の燃料電池

用水素発生装置において、前記改質管と、前記燃料を前記改質管に供給する燃料供給部と、前記水を前記改質管に供給する水供給部と、前記改質管の内管の内側に設置された燃焼管での燃焼用燃料の燃焼により前記改質反応に必要な熱量を与える加熱手段と、前記改質管の外郭に多角形または波状の各頂点が内接して配置されている前記最外管と、その外周に前記改質管より放熱される熱を断熱する断熱手段と、前記改質管から流出する改質ガス中に含まれる一酸化炭素を水と反応させて二酸化炭素に変成するCO変成器と、CO変成器から流出する変成ガス中に含まれる一酸化炭素を空気または酸素と反応させて二酸化炭素にする選択酸化触媒を具備したCO除去器と、前記構成材を収納する容器とからなり、

内側から燃焼管、改質管、最外管、断熱手段、CO変成器、第1空間部、CO除去器、第2空間部および容器の順に各々を同心円状に配置したので、請求項1記載の燃料電池用水素発生装置と同じ効果を奏する上、燃焼用燃料の燃焼により改質反応に必要な熱量を与える加熱手段の燃焼管を中心に設置し、その周りに改質管、その周りに最外管、その外部に断熱手段を配置し、その外部にCO変成器を配置し、その外部にCO除去器を配置し、1つの容器に各々を同心円状に収納して一体化して、改質器出口の熱交換器を不要にして、簡素な構成とし、小型化可能になるとともに、各反応器での余剰熱を回収して有効に使用して、各反応器を最適温度に精度よくコントロールでき、熱効率が高いというさらなる顕著な効果を奏する。

【0049】

本発明の請求項3記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は断熱材であり、前記断熱材の表面温度を200～300℃に制御できるように断熱材の材質および厚みを選定したしたので、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールできるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0050】

本発明の請求項4記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2あるいは請求項3記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は鏡面状断熱部材であり、前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように鏡面状断

熱部材の材質、厚みおよび表面仕上げ状態を選定したので、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールでき、また、断熱材とあわせて使用することによって、さらに小型化が可能となるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0051】

本発明の請求項5記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2記載の燃料電池用水素発生装置において、前記断熱手段は真空空間であり、前記CO変成器の内面温度を200～300℃に制御できるように真空空間の厚みおよび真空度を選定したので、CO変成器における反応温度をおよそ200～300℃の最適温度に精度よくコントロールでき、また、断熱材、鏡面状断熱部材とあわせて使用することによって、さらに小型化が可能となるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0052】

本発明の請求項6記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項5のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記改質器出口に伝熱促進材または蓄熱材を配置したので、改質器出口に配置した伝熱促進材または蓄熱材の温度がおよそ200～300℃となり、これらの伝熱促進材または蓄熱材と接触する改質ガスの温度もおよそ200～300℃とすることができ、余剰熱を回収して有効に使用してCO変成器における反応温度を最適温度に精度よくコントロールできるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0053】

本発明の請求項7記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項2から請求項6のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記CO除去器の変成ガス入口から出口にわたり容器外壁に勾配を設け、前記選択酸化触媒量を変成ガス入口から出口にわたり変化させたので、CO除去器の変成ガス入口近傍における発熱反応による発熱量を減少させ、暴走反応の発生を防止し、CO除去器における反応温度を最適温度（およそ100～200℃）に精度よくコントロールできるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0054】

本発明の請求項 8 記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項 2 から請求項 7 のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において前記容器に送風機を配置し、前記第 1 空間部および第 2 空間部に送風して温度制御するので、CO 变成器および CO 除去器における発熱反応による熱を冷却し CO 变成器および CO 除去器を最適温度に精度よくコントロールできるというさらなる顕著な効果を奏する。

【0055】

本発明の請求項 9 記載の燃料電池用水素発生装置は、請求項 2 から請求項 8 のいずれかに記載の燃料電池用水素発生装置において、前記容器に送風機を配置し、前記 CO 除去器の変成ガス入口側の前記選択酸化触媒層温度を 100 ~ 200 °C に制御するので、CO 除去器の変成ガス入口近傍における発熱反応による発熱量を減少させ、暴走反応の発生を防止できるというさらなる顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の燃料電池用水素発生装置の 1 実施の形態を示す断面説明図である。

【図 2】

(a) は、図 1 に示した本発明の燃料電池用水素発生装置の A-A 断面の 1 実施の形態を示す説明図であり、(b) は、図 1 に示した本発明の燃料電池用水素発生装置の A-A 断面の他の実施の形態を示す説明図である。

【図 3】

本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

【図 4】

本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

【図 5】

本発明の燃料電池用水素発生装置の他の実施の形態を示す断面説明図である。

【図 6】

従来の燃料電池用水素発生装置の断面説明図である。

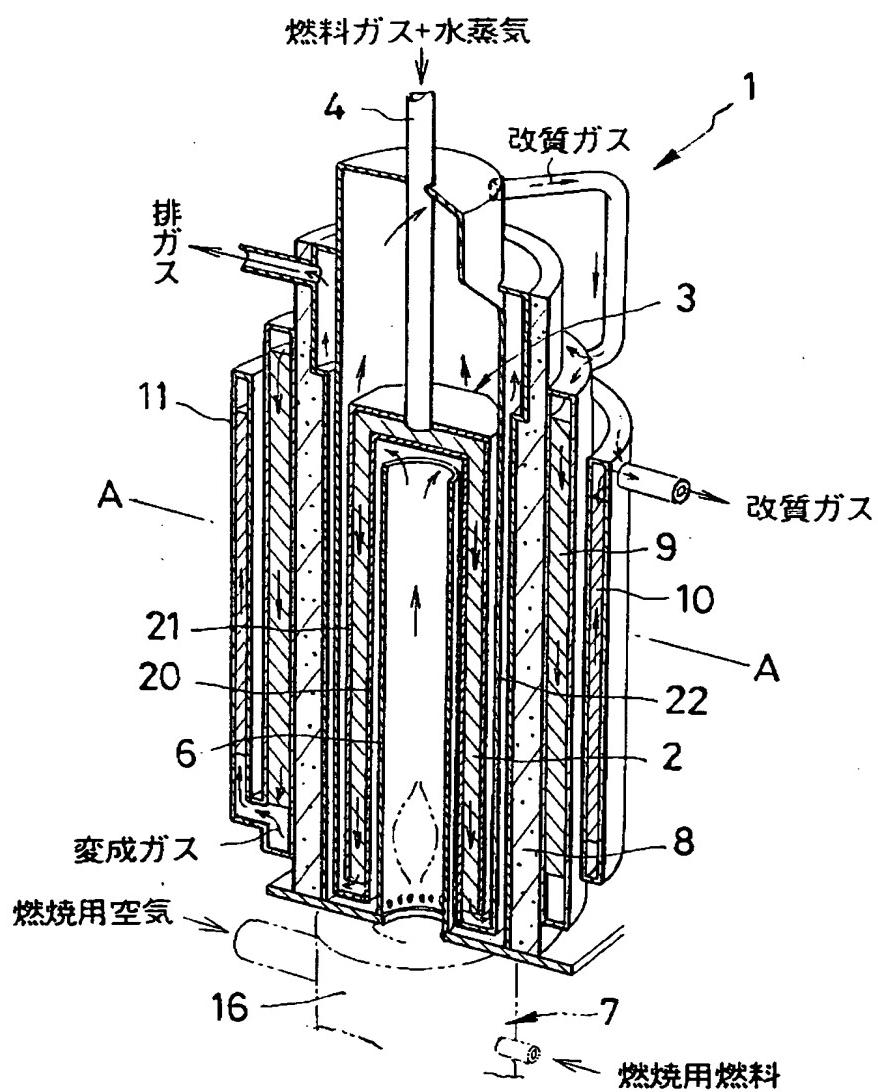
【符号の説明】

1、1A、1B、1C 本発明の燃料電池用水素発生装置

- 2 触媒層
- 3 改質管
- 4 燃料供給部
- 5 水供給部
- 6 燃焼管
- 7 加熱手段
- 8 断熱材
- 9 CO 变成器
- 10 選択酸化触媒
- 11 CO 除去器
- 12 容器
- 13 第1空間部
- 14 第2空間部
- 15 水蒸気発生器
- 16 バーナ
- 17 冷却空気入口
- 18 A、18 B 伝熱促進材または蓄熱材
- 20 内管
- 21 外管
- 21-1～21-8 頂点
- 22 最外管
- 23 改質ガスの通路

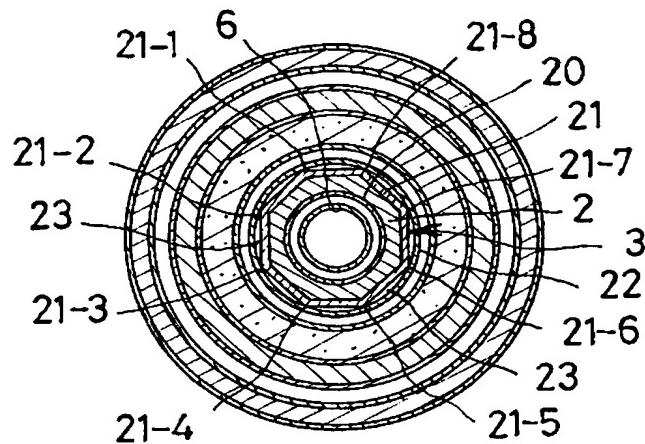
【書類名】 図面

【図 1】

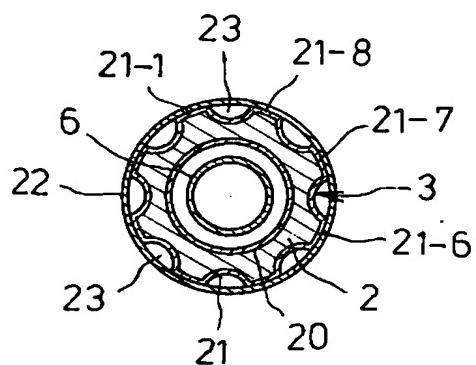


【図2】

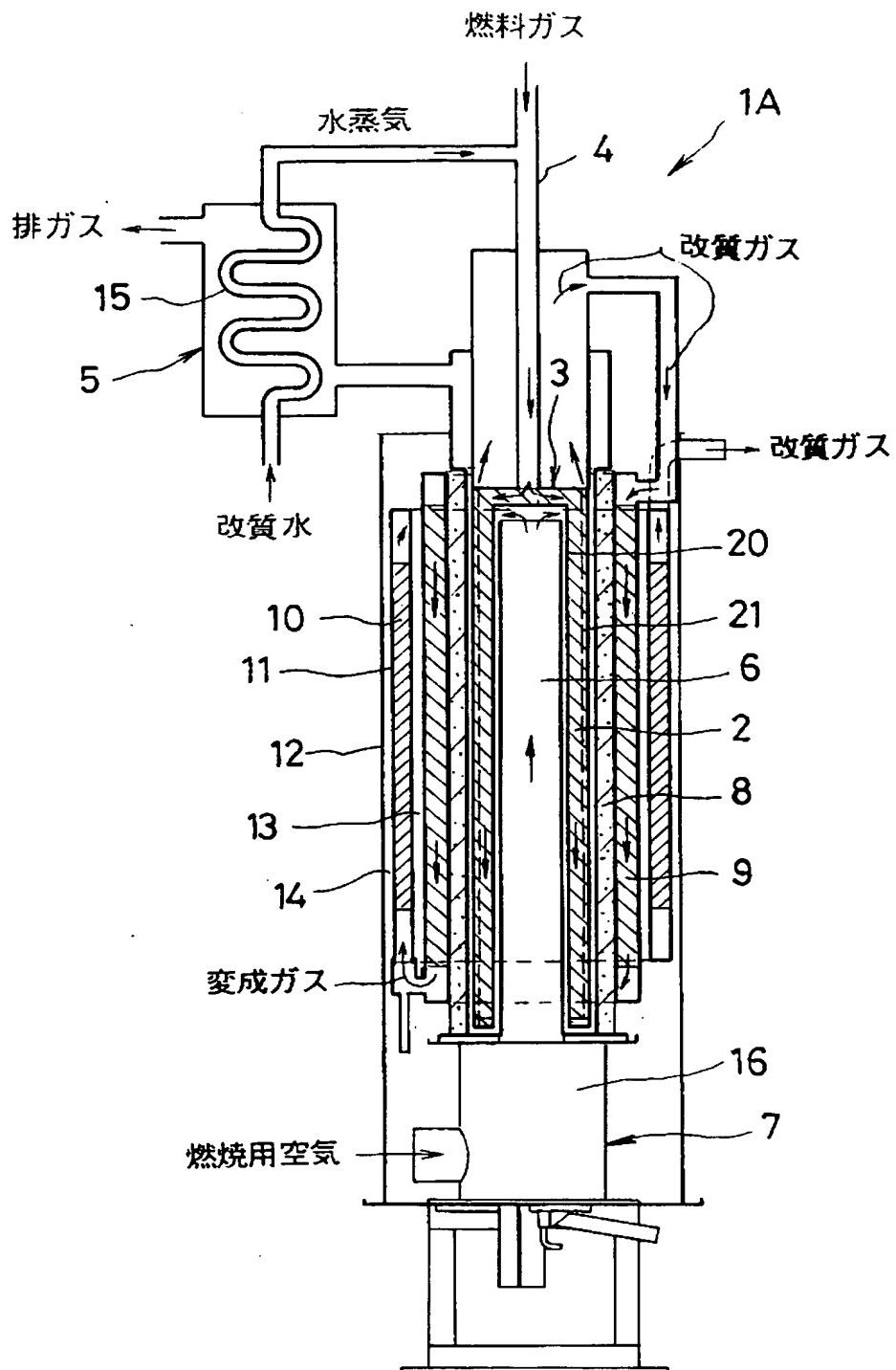
(a)



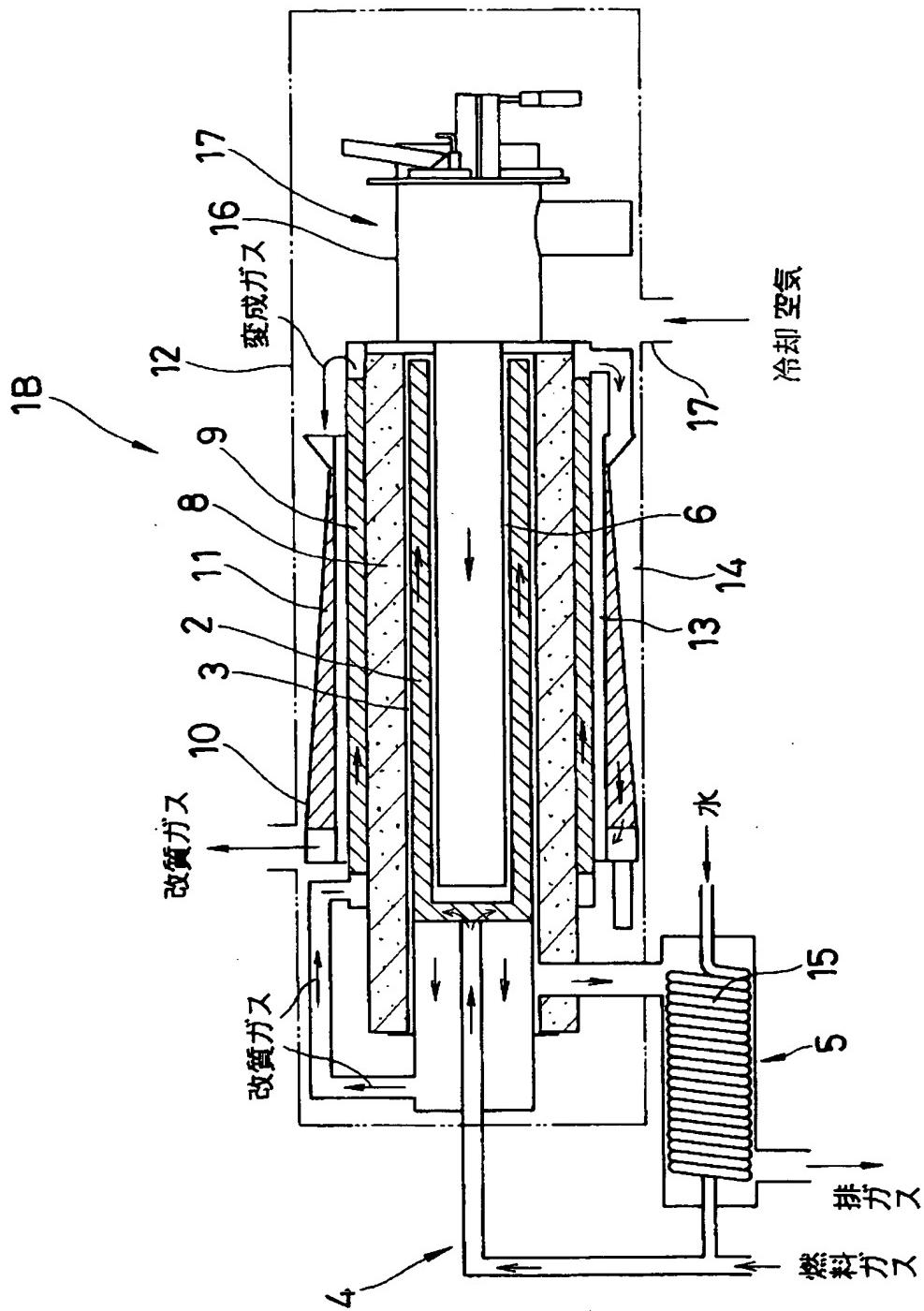
(b)



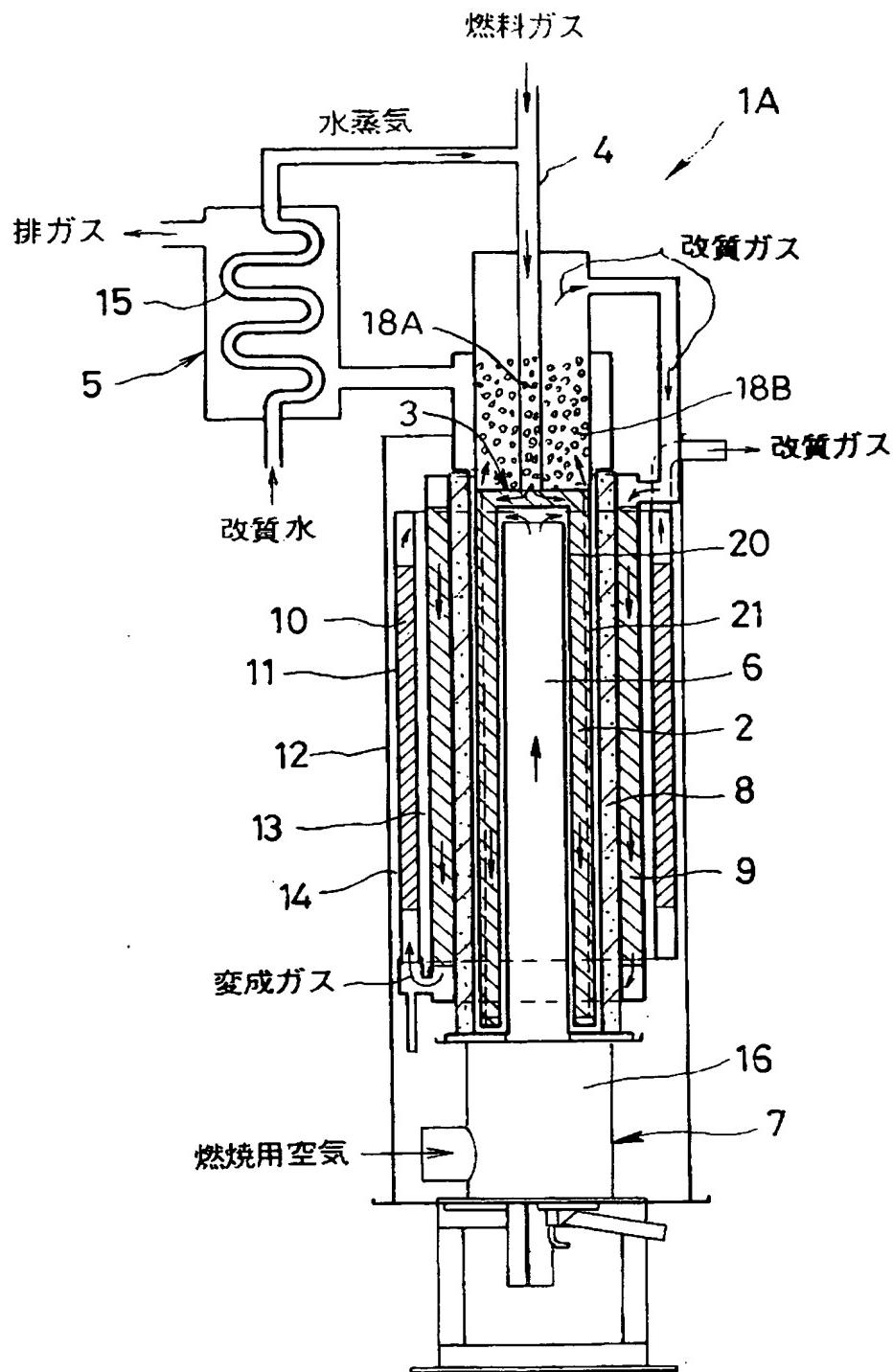
【図3】



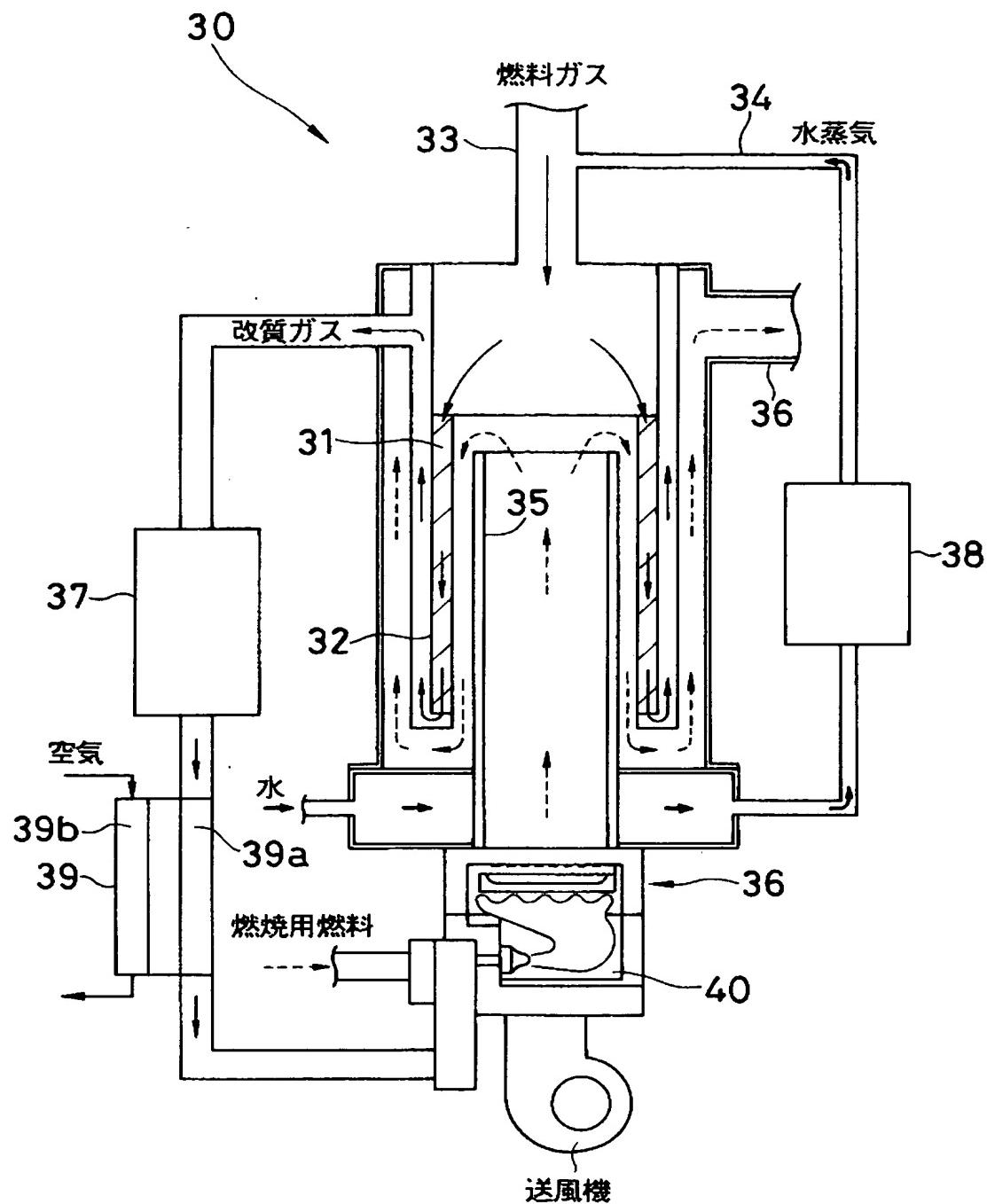
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原料炭化水素系燃料ガスの水蒸気改質により水素リッチガスを生成して燃料電池などに供給する燃料電池用水素発生装置であって、改質管中の改質用触媒の燃焼排ガスによる加熱を効率よく行えるようにした燃料電池用水素発生装置の提供。

【解決手段】 直立する内管と、これを囲む多角形または波状の外管との間に改質用触媒を充填して触媒層を形成した改質管と、その外郭に前記外管の多角形または波状の各頂点が内接して配置されている最外管を設け、前記外管と最外管の間に改質ガスの通路を形成する。好ましくは内側から燃焼管、改質管、最外管、断熱手段、CO変成器、第1空間部、CO除去器、第2空間部および容器の順に各々を同心円状に配置する。

【選択図】 図1

特願 2002-337929

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社